

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-024027  
(43)Date of publication of application : 29.01.1999

---

(51)Int.Cl. G02F 1/13  
G02F 1/13  
C09K 19/36  
// B41M 5/36

---

(21)Application number : 10-140551 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOLOGY  
TAMAOKI NOBUYUKI  
MATSUDA HIROO

(22)Date of filing : 07.05.1998 (72)Inventor : TAMAOKI NOBUYUKI  
ALEXANDER PARFENOV  
MASAKI ATSUSHI  
MATSUDA HIROO

---

## (30)Priority

Priority number : 09134338 Priority date : 08.05.1997 Priority country : JP

## (54) REWRITABLE COLOR IMAGE RECORDING MEDIUM AND IMAGE FORMING METHOD USING THE MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosensitive recording medium which has full-color recording and rewritable characteristics made compatible with each other and an image forming method.

SOLUTION: This rewritable color image recording medium provided with a thermosensitive layer containing a cholesteric liquid crystal compound which has  $\leq 2,000$  molecular weight and  $\geq 35^\circ\text{C}$  glass transition temperature is provided between two substrates, at least one of which is transparent. An image is formed by varying the temperature of the rewritable color image recording medium from 1st temperature to 2nd temperature (the cholesteric liquid crystal compound forms a cholesteric liquid phase at least one of the 1st temperature and 2nd temperature) according to the desired image, and then fixed by rapidly cooling the recording medium so that the thermosensitive layer is cooled to the glass transition temperature or below.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.11.1999  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11) 特許出願公開番号

特開平11-24027

(43) 公開日 平成11年(1999)1月29日

(51) Int. C1. <sup>a</sup>  
G 02 F 1/13 102  
505  
C 09 K 19/36  
// B 41 M 5/36

F I  
G 02 F 1/13 102  
505  
C 09 K 19/36  
B 41 M 5/26 102

審査請求 未請求 請求項の数4

F D

(全4頁)

(21) 出願番号 特願平10-140551  
(22) 出願日 平成10年(1998)5月7日  
(31) 優先権主張番号 特願平9-134338  
(32) 優先日 平9(1997)5月8日  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000001144  
工業技術院長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
(74) 上記1名の復代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1  
名)  
(71) 出願人 597072486  
玉置 信之  
茨城県つくば市並木2丁目305-101  
(71) 出願人 597072464  
松田 宏雄  
茨城県つくば市吾妻1丁目408棟302号  
(74) 上記2名の代理人 弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】書き換え可能なカラー画像記録媒体及びそれを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 フルカラー記録と書き換え可能な特性とを両立させた感熱記録媒体及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方が透明である2枚の基板間に、分子量が2000以下でガラス転移温度が35℃以上のコレステリック液晶性化合物を含む感熱層を設けたことを特徴とする書き換え可能なカラー画像記録媒体。少なくとも一方が透明である2枚の基板間に分子量が2000以下でガラス転移温度が35℃以上のコレステリック液晶性化合物を含む感熱層を設けた書き換え可能なカラー画像記録媒体の温度を第1の温度から第2の温度(該第1の温度及び該第2の温度の少なくとも一方の温度で該コレステリック液晶性化合物はコレステリック液晶相を形成する)に所望の画像にしたがって変化させて画像を形成し、次いで該記録媒体を急冷して該感熱層を該ガラス転移温度以下まで冷却させて該画像を固定することを特徴とする画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明である2枚の基板間に、分子量が2000以下でガラス転移温度が35℃以上のコレステリック液晶性化合物を含む感熱層を設けたことを特徴とする書き換え可能なカラー画像記録媒体。

【請求項2】 前記コレステリック液晶性化合物が式：  

$$Z-O-CO-R-CO-O-Y$$

(式中Z及びYは各々独立してコレステリル基、水素原子又はアルキル基を、Rは炭素数2～20の2価の炭化水素基を表し、Z及びYの少なくともいずれか一方はコレステリル基を表す)で示される化合物である請求項1の記録媒体。

【請求項3】 前記2価の炭化水素基は式：

$- (CH_2)_m - C \equiv C - C \equiv C - (CH_2)_n -$

(式中m及びnは各々独立して1以上の整数であり、但しmとnとの合計は30を超えないものとする)で表される基である請求項2の記録媒体。

【請求項4】 少なくとも一方が透明である2枚の基板間に分子量が2000以下でガラス転移温度が35℃以上のコレステリック液晶性化合物を含む感熱層を設けた書き換え可能なカラー画像記録媒体の温度を第1の温度から第2の温度(該第1の温度及び該第2の温度の少なくとも一方の温度で該コレステリック液晶性化合物はコレステリック液晶相を形成する)に所望の画像にしたがって変化させて画像を形成し、次いで該記録媒体を急冷して該感熱層を該ガラス転移温度以下まで冷却させて該画像を固定することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は書き換え可能なカラー画像記録媒体及びそれを用いた画像形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】書き換えは可能な記録媒体としては、ペヘン酸等の長鎖アルキルカルボン酸誘導体を含む感熱記録媒体が知られている。この記録媒体の感熱層はその熱履歴により白色又は透明となり、着色された基材上に設けた場合、熱記録により基材のカラーを背景とした白色画像が得られる。しかし、これまでの記録媒体には、カラー記録と書き換え可能な特性とが両立するものはなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、フルカラー記録と書き換え可能な特性とを両立させた感熱記録媒体及び画像形成方法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明によれば、少なくとも一方が透明である2枚の基板間に、分子量が

10

2000以下でガラス転移温度が35℃以上のコレステリック液晶性化合物を含む感熱層を設けたことを特徴とする書き換え可能なカラー画像記録媒体が提供される。又、本発明は、少なくとも一方が透明である2枚の基板間に分子量が2000以下でガラス転移温度が35℃以上のコレステリック液晶性化合物を含む感熱層を設けた書き換え可能なカラー画像記録媒体の温度を第1の温度から第2の温度(該第1の温度及び該第2の温度の少なくとも一方の温度で該コレステリック液晶性化合物はコレステリック液晶相を形成する)に所望の画像にしたがって変化させて画像を形成し、次いで該記録媒体を急冷して該感熱層を該ガラス転移温度以下まで冷却させて該画像を固定することを特徴とする画像形成方法を提供する。

## 【0005】

20

【発明の実施の形態】本発明の画像記録媒体は、2枚の基板間に、分子量が2000以下でガラス転移温度が35℃以上のコレステリック液晶性化合物を含む感熱層を挟持させたものである。基板は通常フィルム、シート又は板状であり、平坦でも湾曲していても良く、可撓性でも剛性のものでも良い。基板の少なくとも一方は透明であり、透明基板を通して感熱層が見えるようとする。透明基板は例えばプラスチックやガラスであり、不透明基板は例えば紙、金属又はプラスチックである。必要に応じ、光反射層、熱反射層、光(レーザービーム)吸収層を感熱層と透明性を必要としない基板との間に設けることができる。

【0006】感熱層は分子量が2000以下、好ましくは500～1500、更に好ましくは700～1200

30

でガラス転移温度が35℃以上、好ましくは50℃以上、更に好ましくは70～110℃のコレステリック液晶性化合物を含むものである。好ましいコレステリック液晶性化合物として、式：

$Z-O-CO-R-CO-O-Y$

(式中Z及びYは各々独立してコレステリル基、水素原子又はアルキル基を、Rは炭素数2～20の2価の炭化水素基を表し、Z及びYの少なくともいずれか一方はコレステリル基を表す)で示される化合物が挙げられる。前記2価の炭化水素基としては例えば：

40

$- (CH_2)_m - C \equiv C - C \equiv C - (CH_2)_n -$

(式中m及びnは各々独立して1以上の整数であり、但しmとnとの合計は30を超えないものとする)で表される基が挙げられる。

50

【0007】コレステリック液晶性化合物の好ましい例として、10, 12-ドコサジンジカルボン酸ジコレステリルエステル、エイコサンジカルボン酸ジコレステリルエステル、10, 12-ペンタコサジンジカルボン酸コレステリルエステル、ドデカジカルボン酸ジコレステリルエステル、12, 14-ヘキサコサジンジカルボン酸コレステリルエステル等が挙げられる。

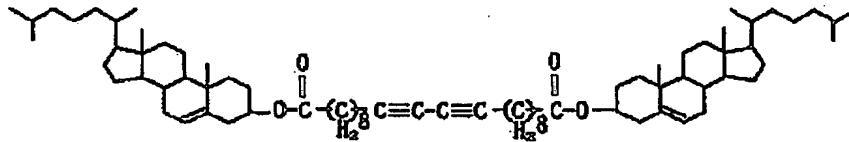
【0008】感熱層は、上記コレステリック液晶性化合物のほかに色素、酸化防止剤等の添加剤を含むことができる。この場合、感熱層中のコレステリック液晶性化合物の量は90重量%以上であることが好ましい。感熱層の厚みは特に制限はないが、通常1~100μmである。

【0009】感熱記録媒体は、例えば、コレステリック液晶性化合物又はその混合物を溶融状態まで加熱し、一方の基板にこれをのせた後、もう一方の基板をその上にかぶせる方法、2枚の基板を平行に保っておき減圧やキャピラリー現象を利用してその間に充填する方法等を用いることができる。

【0010】上記の如くして得られた感熱記録媒体はその記録層の温度を第1の温度から第2の温度（但し、該第1の温度及び該第2の温度の少なくとも一方の温度において該コレステリック液晶性化合物はコレステリック液晶相を形成する）に所望の画像にしたがって変化させることにより所望の画像が形成される。コレステリック液晶性化合物は非コレステリック液晶相（ガラス相、結晶相、等方相等）にある場合透明もしくは無色であるが、コレステリック液晶相にあるときは発色する。コレステリック液晶相にある時、コレステリック液晶性化合物の色は分子配列の変化に伴い温度によって変化する。例えば、感熱層をそのコレステリック液晶性化合物がコレステリック液晶相から非コレステリック液晶相へ変化するよう温度を変化させると、感熱層の色は着色状態（例えば青）から無色状態（例えば白色）へと（あるいは液晶相をこの反対に変化させる場合は無色から着色状態へと）変化する。又、コレステリック液晶相を保ったまま感熱層の温度を変化させると、感熱層の色はその温度により変化する（例えば青から赤へ）。

【0011】画像形成のために感熱層を第1から第2の温度へ所望の画像にしたがって変化させるには慣用の方法が採用でき、例えば、サーマルヘッド、加熱ロール、加熱スタンプ、レーザー光線等の公知の各種加熱手段による記録媒体の加熱や、冷却ロール、冷却スタンプ等の公知の各種冷却手段による冷却を用いることができる。

【0012】また、画像形成材料のコレステリック液晶\*



を用い、これを厚さ0.18mmの2枚のガラス板間に挟持し、次に全体を130℃に加熱して溶融した後、室温まで徐冷し厚さが20ミクロンの感熱層を持つ感熱記録媒体を作成した。次に115℃に保たれたホットステージ上に上記サンプルをのせたところ、全体が青色を呈した。その上に文字が刻まれたゴム製のスタンプをのせて部分的に温度を95℃まで下げたところ緑の文字画像

\*相を示す温度範囲内において部分的に温度を変化させる方法としては、サーマルヘッドや加熱ロール等の温度を位置に応じてコントロールする方法、レーザー光線の強度やスポット径を位置に応じ調節する方法、画像形成材料全体を一定の温度まで加熱した後でイメージ状の平らな金属板やゴム板で所要温度まで降温させる方法等を用いることができる。

【0013】上記の如くして所望の画像が形成された記録媒体は、次に該記録媒体を急冷することにより該感熱層を該ガラス転移温度以下まで冷却させて該画像を固定する。この画像の固定は例えばコレステリック液晶相からガラス相への相移行によるものと思われる。画像を形成した記録媒体の急冷は、例えば、冷却液中又は冷却ガス霧囲気中に浸漬したり、冷却ガス流又は冷却固体表面に接触させたりすることにより行うことができる。

【0014】画像固定のための冷却速度は好ましくは1℃/秒以上、更に好ましくは10℃/秒以上、最も好ましくは50℃/秒以上である。1℃/秒未満の冷却速度の場合は固定化の段階で画像の色が変化しやすくなる。同様な理由で、画像形成から固定化までの時間をなるべく短くすることが望ましい。周囲温度や用いるコレステリック液晶性化合物の種類により異なるが、10秒以上室温に放置すると固定化前に画像の色が部分的に変化する恐れがある。

【0015】感熱記録媒体には必要に応じ、保護層、基材裏面層等を更に設けることができ、ラベルやチケットとして用いることができる。ラベルの場合、基材の裏面に接着剤層を介して台紙が設けられる。磁気チケットの場合、上記台紙に代えて、バインダーと強磁性粉体からなる磁気記録層が設けられる。

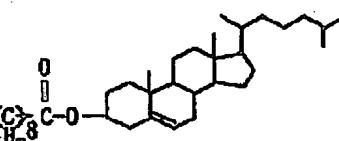
【0016】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0017】実施例1

感熱層材料として下記の式で示される10,12-ドコサジインジカルボン酸ジコレステリルエステル（分子量：1099.8、ガラス転移温度：80℃）

【化1】



が得られた。これを直ち（2秒後）すばやく氷水に浸漬して急冷した（冷却速度：200℃/秒）。文字の部分が緑色で背景が青色の記録媒体を室温下、3カ月保存したが画像及び背景とも全く色変化せず安定であった。また同様にして得たサンプルを75℃下で2週間保存したが画像及び背景は全く色変化せず安定であった。

50 【0018】実施例2

実施例1において2枚のガラス板の内の1枚は片面に黒色塗料を塗り、その面を内側に向けて使用した以外は同様にして感熱記録媒体を製造した。これを115℃に保たれたホットステージ上にのせたところ、全体が青色を呈した。次に、ネオジウムYAGレーザーの第二高調波(発振波長: 532 nm)を黒色塗料の塗っていない透明のガラス面から照射したところ照射部がオレンジ色に変化した。これを、直ちに氷水に浸すと、画像が固定された。この背景が青色で画像がオレンジ色の記録媒体を3ヶ月間室温で保存したところ画像及び背景は全く色変化せず安定であった。

【0019】実施例3

\*実施例1と同様にして白色の記録媒体を作成した。先端が130℃以上あるサーマルヘッドで記録媒体のガラス表面をこする様に線を引くと、一瞬透明な線が描かれ徐々に線の部分が青色に変化した。これを直ちに氷水に浸して固定化を行った。この背景が白色で画像が青色の記録媒体を3ヶ月間室温で保存したところ画像及び背景は全く色変化せず安定であった。

【0020】

【発明の効果】本発明の記録媒体は温度変化を与えることによりカラー画像を与える、この画像及び背景は安定であり、しかも画像の書き換え、背景色の変換など自由に行うことができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 玉置 信之  
茨城県つくば市並木2丁目305-101  
(72)発明者 アレクサンダー パルフェノフ  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 正木 篤  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内  
(72)発明者 松田 宏雄  
茨城県つくば市吾妻1丁目408棟302号